

Solid mascara composition comprises a non-ionic surfactant, a film forming polymer and a wax in an aqueous mixture

Patent number: FR2833163
Publication date: 2003-06-13
Inventor: COLLIN NATHALIE; OLIVIER SANDRINE
Applicant: OREAL (FR)
Classification:
- **international:** A61K7/032
- **european:** A61K8/86; A61K8/898; A61K8/92C; A61Q1/10
Application number: FR20010015862 20011207
Priority number(s): FR20010015862 20011207

Report a data error here

Abstract of FR2833163

A solid mascara comprises, in a cosmetically acceptable aqueous mixture, a non-ionic or amphoteric surfactant with an hydrophile-lipophile balance (HLB) of 10 or more, a film forming polymer and a wax. The mascara has a dry extract above 55 wt.% to obtain a solid mascara. An Independent claim is also included for the use of a non-ionic or amphoteric surfactant with an HLB of 10 or more in a solid mascara comprising in an aqueous medium a film forming polymer and a wax. The mascara has a dry extract above 55 wt.% to obtain a solid mascara with good exfoliation properties and/or permitting and rapid and/or coating of the eyelashes.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

①⑨ RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①⑪ N° de publication :
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

2 833 163

①⑫ N° d'enregistrement national : 01 15862

①⑮ Int Cl⁷ : A 61 K 7/032

①⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②② Date de dépôt : 07.12.01.

③⑦ Priorité :

④③ Date de mise à la disposition du public de la
demande : 13.06.03 Bulletin 03/24.

⑤⑥ Liste des documents cités dans le rapport de
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du
présent fascicule*

⑥① Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

⑦① Demandeur(s) : L'OREAL Société anonyme — FR.

⑦② Inventeur(s) : COLLIN NATHALIE et OLIVIER SAN-
DRINE.

⑦③ Titulaire(s) :

⑦④ Mandataire(s) : L'OREAL.

⑤④ MASCARA SOLIDE.

⑤⑦ L'invention a pour objet un mascara solide compre-
nant, dans un milieu aqueux cosmétiquement acceptable,
une cire, un polymère filmogène et un tensioactif choisi par-
mi les tensioactifs non-ioniques ou amphotères ayant une
balance HLB supérieure ou égale à 10, le mascara ayant un
extrait sec supérieur ou égal à 55 % en poids, par rapport
au poids total du mascara.

L'invention a aussi pour objet un procédé de maquillage
ou de soin des cils comprenant :

- la mise en contact du mascara solide avec une phase
aqueuse, puis
- l'application sur les cils et/ou des sourcils du mélange
du mascara et de la phase aqueuse.

Le mascara solide se délite facilement et permet d'obte-
nir un maquillage rapide et chargeant des cils.

FR 2 833 163 - A1



La présente invention a pour objet un mascara solide comprenant une cire, un polymère filmogène et un tensioactif, destiné aux cils et aux sourcils d'êtres humains ou bien encore au faux-cils. Par mascara, on entend une composition de maquillage des cils, une base de maquillage, un produit à appliquer sur un maquillage, dit encore top-coat, ou un produit de traitement cosmétique des cils, ou bien encore un produit pour les sourcils. L'invention a également pour objet un procédé de maquillage ou de soin des cils ou des sourcils.

Les compositions de mascaras, destinées au maquillage des cils, comprennent de façon connue des cires et des polymères filmogènes et se présentent généralement sous forme de composition crèmeuse ou bien encore sous forme de composition solide, connue sous le nom de mascara pain. Pour maquiller les cils à partir d'un mascara pain, ce dernier doit être d'abord délité avec une brosse à mascara imprégnée d'eau et le mélange de mascara et d'eau ainsi préparé est ensuite appliqué avec la brosse sur les cils.

Or il s'avère que les mascaras pain à base de cire et de polymère filmogène sont difficile à déliter, rendant l'opération de maquillage longue pour l'utilisatrice et conduisant à un maquillage des cils pas homogène et peu chargeant.

Le but de la présente invention est de disposer d'un mascara solide, sous forme de pain, qui se délite facilement avec un brosse imprégnée d'eau et qui conduise à un maquillage rapide des cils, notamment à un maquillage chargeant.

Le demandeur a constaté qu'un tel mascara solide pouvait être obtenu en utilisant un tensioactif non-ionique particulier. L'utilisation de ce tensioactif permet d'obtenir un mascara solide permettant un délitage facile et permettant un maquillage satisfaisant des cils. On obtient notamment un maquillage épais des cils: le mascara est chargeant. De plus, le mascara après le délitage s'applique facilement et s'accroche bien sur les cils : les cils sont ainsi maquillés rapidement.

De façon plus précise, l'invention a pour objet un mascara solide comprenant, dans un milieu aqueux cosmétiquement acceptable, une cire, un polymère filmogène et un tensioactif choisi parmi les tensioactifs non-ioniques ou amphotères ayant une balance HLB supérieure ou égale à 10, le mascara ayant un extrait sec supérieur ou égal à 55 % en poids, par rapport au poids total du mascara.

L'invention a également pour objet un procédé cosmétique de maquillage ou de soin des cils et/ou des sourcils comprenant :

- la mise en contact du mascara solide tel que défini précédemment avec une phase aqueuse, puis
- l'application sur les cils et/ou des sourcils du mélange du mascara et de la phase aqueuse.

L'invention a aussi pour objet l'utilisation d'un tensioactif non-ionique choisi parmi les tensioactifs non-ioniques ou amphotères ayant un HLB supérieur ou égal à 10, dans un mascara solide comprenant, dans un milieu aqueux cosmétiquement acceptable, un polymère filmogène, une cire, le mascara ayant un extrait sec supérieur ou égal à 55 % en poids, par rapport au poids total du mascara, pour obtenir un mascara solide présentant de bonnes propriétés de délitage et/ou permettant d'obtenir un maquillage des cils rapide et/ou chargeant.

On entend par milieu aqueux cosmétiquement acceptable un milieu aqueux compatible avec les matières kératiniques telles que les cils et la peau, notamment compatible avec la zone oculaire.

On entend par mascara solide un mascara qui ne s'écoule pas sous son propre poids quelle que soit la contrainte mécanique appliquée, à température ambiante (25 °C). Ce type de mascara est plus couramment appelé mascara pain.

On entend par extrait sec du mascara la fraction non volatile du mascara, c'est-à-dire l'ensemble des constituants présents dans le mascara qui ne sont pas volatiles. L'extrait sec est exprimé en pourcentage en poids de la fraction non volatile par rapport au poids total du mascara (comprenant donc la fraction non volatile et la fraction volatile).

On entend par constituant volatile un composé qui, pris isolément, a une pression de vapeur non nulle, à température ambiante (25 °C) et pression atmosphérique, allant en particulier de 10^{-2} à 300 mm de Hg (1,33 Pa à 40.000 Pa) et de préférence supérieure à 0,3 mm de Hg (40 Pa).

Le mascara selon l'invention a un extrait sec supérieur ou égal à 55 % en poids, par rapport au poids total du mascara, notamment allant de 55 % à 99,9 % en poids, de préférence allant de 70 % à 90 % en poids, et préférentiellement allant de 75 % à 85 % en poids.

Par "cire", on entend au sens de la présente invention, un composé gras lipophile, solide à température ambiante (25 °C) et pression atmosphérique (760 mm de Hg, soit 10⁵ Pa), à changement d'état solide/liquide réversible, ayant une température de fusion supérieure ou égale à 30 °C et mieux supérieure ou égale à 55 °C et pouvant aller jusqu'à 200 °C, notamment jusqu'à 120 °C.

En portant la cire à sa température de fusion, il est possible de la rendre miscible aux huiles et de former un mélange homogène microscopiquement, mais en ramenant la température du mélange à la température ambiante, on obtient une recristallisation de la cire dans les huiles du mélange.

Les valeurs de point de fusion correspondent, selon l'invention, au pic de fusion mesurée à l'aide d'un calorimètre à balayage différentiel (D.S.C.), par exemple le calorimètre vendu sous la dénomination DSC 30 par la société METLER, avec une montée en température de 5 ou 10 °C par minute.

5

Les cires, au sens de l'invention, sont celles généralement utilisées dans les domaines cosmétique et dermatologique. On peut notamment citer la cire d'abeilles, la cire de lanoline, et les cires d'insectes de Chine; la cire de riz, la cire de Car-nauba, la cire de Candellila, la cire d'Ouricury, la cire de canne à sucre, la cire du

10

Japon et la cire de sumac; la cire de montan, les cires microcristallines, les cires de paraffine, les ozokérites, la cire de cérésine, la cire de lignite, les cires de poly-éthylène, les cires obtenues par la synthèse de Fisher-Tropsch, les esters d'acides gras et les glycérides concrets à 40°C et mieux à plus de 55°C.

15

On peut aussi citer les cires obtenues par hydrogénation catalytique d'huiles ani-males ou végétales ayant des chaînes grasses, linéaires ou ramifiées, en C8-C32. Parmi celles-ci, on peut notamment citer l'huile de jojoba hydrogénée, l'huile de tournesol hydrogénée, l'huile de ricin hydrogénée, l'huile de coprah hydrogénée et l'huile de lanoline hydrogénée.

20

On peut encore citer les cires de silicone ou les cires fluorées.

Les cires présentes dans la composition peuvent être dispersées sous forme de particules dans la phase aqueuse continue. Ces particules peuvent avoir une taille moyenne allant de 50 nm à 50 µm, et de préférence de 50 nm à 10 µm.

25

En particulier, la cire peut être présente sous forme d'émulsion cires-dans-eau, les cires pouvant être sous forme de particules de taille moyenne allant de 1 µm à 50 µm, et de préférence de 1 µm à 10 µm.

30

Dans un autre mode de réalisation de la composition selon l'invention, la cire peut être présente sous forme de microdispersion de cire, la cire étant sous forme de particules dont la taille moyenne est inférieure à 1 µm, et va notamment de 50 nm à 500 nm. Des microdispersions de cires sont décrites dans les documents EP-A-557196, EP-A-1048282.

35

La cire peut également présenter une dureté allant de 0,05 MPa à 15 MPa, et de préférence allant de 6 MPa à 15 MPa. La dureté est déterminée par la mesure de la force en compression mesurée à 20 °C à l'aide du texturomètre vendu sous la dénomination TA-XT2i par la société RHEO, équipé d'un cylindre en inox d'un diamètre de 2 mm se déplaçant à la vitesse de mesure de 0,1 mm/s, et pénétrant dans la cire à une profondeur de pénétration de 0,3 mm. Pour effectuer la mesure de dureté, la cire est fondue à une température égale au point de fusion de la cire

40

+ 20 °C. La cire fondue est coulée dans un récipient de 30 mm de diamètre et de 20 mm de profondeur. La cire est recristallisée à température ambiante (25 °C) pendant 24 heures, puis la cire est conservée pendant au moins 1 heure à 20 °C avant d'effectuer la mesure de dureté. La valeur de la dureté est la force de com-

pression mesurée divisée par la surface du cylindre du texturomètre en contact avec la cire.

La cire peut être présente dans la composition selon l'invention en une teneur allant de 25 % à 95 % en poids, par rapport au poids total de la composition, de préférence de 25 % à 60 % en poids, et préférentiellement de 30 % à 50 % en poids.

Par "polymère filmogène", on entend un polymère apte à former à lui seul ou en présence d'agent auxiliaire de filmification, un film continu vu à l'œil nu et adhérent sur un support comme les matières kératiniques. L'agent auxiliaire de filmification peut être un agent plastifiant bien connu de l'homme du métier.

Le polymère filmogène présent dans la composition selon l'invention peut être choisi parmi :

- les protéines comme les protéines d'origine végétale telles que les protéines de blé, de soja ; les protéines d'origine animale tels que les kératines, par exemples les hydrolysats de kératine et les kératines sulfoniques ;
 - les polymères de chitine ou de chitosane anioniques, cationiques, amphotères ou non-ioniques ;
 - les polymères de cellulose tels que l'hydroxyéthylcellulose, l'hydroxypropylcellulose, la méthylcellulose, l'éthylhydroxyéthylcellulose, la carboxyméthylcellulose, ainsi que les dérivés quaternisés de la cellulose ;
 - les polymères ou copolymères acryliques, tels que les polyacrylates ou les polyméthacrylates ;
 - les polymères vinyliques, comme les polyvinylpyrrolidones, les copolymères de l'éther méthylvinylique et de l'anhydride maléique, le copolymère de l'acétate de vinyle et de l'acide crotonique, les copolymères de vinylpyrrolidone et d'acétate de vinyle ; les copolymères de vinylpyrrolidone et de caprolactame ; l'alcool polyvinylique ;
 - les polyesters, les polyamides, les polyuréthanes, les polyurées,
 - les polymères d'origine naturelle, éventuellement modifiés, tels que :
 - . les gommés arabiques, la gomme de guar, les dérivés du xanthane, la gomme de karaya ;
 - . les alginates et les carraghénanes ;
 - . les glycoaminoglycans, l'acide hyaluronique et ses dérivés ;
 - . la résine shellac, la gomme de sandaraque, les dammars, les élémis, les copals ;
 - . l'acide désoxyribonucléique ;
 - . les muccopolysaccharides tels que l'acide hyaluronique, les chondroïtines sulfate ;
- et leurs mélanges.

Le polymère filmogène est de préférence un polymère filmogène hydrosoluble (polymère ayant une solubilité dans l'eau, à 25 °C, supérieure à 10 % en poids).

- 5 Le polymère filmogène peut être présent dans la composition selon l'invention en une teneur allant de 1 % à 30 % en poids, par rapport au poids total de la composition, et de préférence allant de 5 % à 20 % en poids.

- 10 La cire et le polymère filmogène peuvent être présents dans le mascara selon un rapport pondéral cire/polymère filmogène supérieur ou égal à 1, notamment allant de 1 à 10, et de préférence allant de 1 à 5.

- 15 Le tensioactif présent dans la composition selon l'invention a une balance HLB (hydrophile-lipophile balance) supérieure ou égale à 10, notamment allant de 10 à 40. Il est choisi parmi les tensioactifs non-ioniques et les tensioactifs amphotères ayant cette balance HLB définie précédemment.

Les tensioactifs non-ioniques de balance HLB supérieure à 10 peuvent être choisis parmi :

- 20 - les esters de polyéthylène glycol et/ou de polypropylène glycol comme les esters gras de C1-C6 alkyl glucose polyoxyéthylénés, les stéarates de polyéthylène glycol ayant notamment de 8 à 100 motifs d'oxyde d'éthylène (par exemple vendus sous les dénomination « MYRJ[®] » par la société Uniquema),
- 25 - les éthers de polyéthylène glycol et/ou de polypropylène glycol comme l'alcool cétylique oxyéthyléné (30 OE) (par exemple vendu sous la dénomination NIKKOL BC-30TX t[®] par la société Nikkol), l'alcool oléylique oxyéthyléné (15 OE) (par exemple vendu sous la dénomination NIKKOL BO-15TX[®] par la société Nikkol, l'alcool oléylique oxyéthyléné (50 OE) (par exemple vendu sous la dénomination
- 30 NIKKOL BO-50[®] par la société Nikkol), l'alcool bénylique oxyéthyléné (30 OE) (par exemple vendu sous la dénomination NIKKOL BB-30[®] par la société Nikkol), l'alcool iso-cétylique oxyéthyléné (20 OE) (par exemple vendu sous la dénomination ARLASOLVE 200 US[®] par la société Uniquema), l'alcool stéarylique oxyéthyléné (100 OE) (par exemple vendu sous la dénomination BRIJ 700[®] par la société
- 35 Uniquema), l'alcool stéarylique oxyéthyléné (21 OE) (par exemple vendu sous la dénomination BRIJ 721[®] par la société Uniquema), le décyl-tetra-decanol oxyéthyléné (30 OE) oxypropyléné (6 OP) (par exemple vendu sous la dénomination NIKKOL PEN-4630[®] par la société Nikkol) ;
- 40 - les dérivés alkyl ou acyl éthoxylés de polyol comme les dérivés oxyéthylénés d'esters d'acide gras ou d'éthers d'alcool gras et de polyol tel que glycérol, sorbitol, glucose, pentaerythritol, et en particulier les esters gras de C1-C6 alkyl glucose polyoxyéthylénés

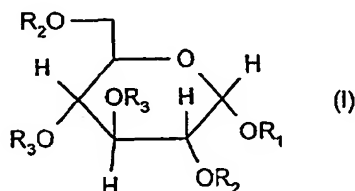
- les triesters de glycérol et d'acides gras oxyalkylénés, comme par exemple les glycérides d'acide caprylique/caprique oxyéthylénés (6 OE), tels que le produit commercialisé sous la dénomination SOFTIGEN 767® par la société Condea, et
- 5 l'huile d'olive oxyéthylénée (50 OE) tel que le produit commercialisé sous la dénomination CROVOL O-70® par la société Croda.

- les polycondensats d'oxyde d'éthylène et d'oxyde de propylène,
- les diméthicones copolyols
- 10 - et leurs mélanges.

De préférence, le tensioactif non-ionique peut être choisi parmi les esters gras de C1-C6 alkyl glucose polyoxyéthylénés et les polycondensats d'oxyde d'éthylène et d'oxyde de propylène, et leur mélange.

15

Préférentiellement, l'ester d'alkyl glucose polyoxyéthyléné est choisi parmi les produits répondant à la formule (I) :

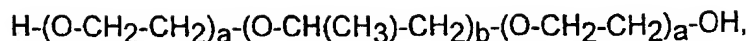


20

- dans laquelle R₁ représente un atome d'hydrogène ou un groupement alkyle, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé en C1-C6, les groupements R₂, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un groupement -CO-R'₂, R'₂ représentant un groupement alkyle, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé, en C12-C22, l'un au moins des groupements R₂ étant distinct de l'hydrogène, et les groupements R₃, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un groupement -(CH₂-CH₂O)_n-H, l'un au moins des groupements R₃ étant distinct de l'hydrogène, avec n allant de 50 à 200.

- 30 Comme ester d'alkyl glucose polyoxyéthyléné, on peut utiliser le di-oléate de méthyl glucose oxyéthyléné (120 OE) vendu sous la dénomination « Glucamate DOE-120 » par la société AMERCHOL.

- Le polycondensat d'oxyde d'éthylène et d'oxyde de propylène, appelé aussi polycondensat OE/OP, est plus particulièrement un copolymère consistant en des blocs polyéthylène glycol et polypropylène glycol, comme par exemple les polycondensats tribloc polyéthylène glycol / polypropylène glycol / polyéthylène glycol. Ces polycondensats tribloc ont par exemple la structure chimique suivante :



formule dans laquelle a va de 2 à 120, et b va de 1 à 100.

- 5 Le polycondensat OE/OP a de préférence un poids moléculaire moyen en poids allant de 1000 à 15000, et de mieux allant de 2000 à 13000.

Avantageusement, ledit polycondensat OE/OP a une température de trouble, à 10 g/l en eau distillée, supérieure ou égale à 20 °C, de préférence supérieure ou
10 égale à 60 °C. La température de trouble est mesurée selon la norme ISO 1065.

Comme polycondensat OE/OP utilisable selon l'invention, on peut citer les polycondensats tribloc polyéthylène glycol / polypropylène glycol / polyéthylène glycol vendus sous les dénominations "SYNPERONIC" comme les "SYNPERONIC PE/
15 L44" et "SYNPERONIC PE/F127 " par la société ICI.

Comme diméthicone copolyol, on peut utiliser des diméthicone copolyol benzoate, c'est-à-dire un ester partiel d'acide benzoïque et de diméthicone copolyol, ce dernier étant un polymère de diméthylpolysiloxane comportant des chaînes latérales
20 de polyoxyéthylène et/ou de polyoxypropylène. Comme diméthicone copolyol benzoate, on peut utiliser ceux vendus sous la dénomination « FINSOLV® SLB-101 », « FINSOLV® SLB-201 » par la société FINETEX.

Les tensioactifs amphotères peuvent être choisis par exemple parmi les bétaïnes,
25 les N-alkylamidobétaïnes et leurs dérivés, les dérivés de la glycine, les sulfaïnes, les alkyl polyaminocarboxylates, les alkylamphoacétates et leurs mélanges.

Comme bétaïnes, on peut citer par exemple la cocobétaïne comme le produit commercialisé sous la dénomination DEHYTON AB-30® par la société Henkel, la
30 laurylbétaïne comme le produit commercialisé sous la dénomination GENAGEN KB® par la société Clariant, la laurylbétaïne oxyéthylénée (10 OE), comme le produit commercialisé sous la dénomination LAURYLETHER(10 OE)BETAINE® par la société Shin Nihon Rica, la stéarylbétaïne oxyéthylénée (10 OE) comme le produit commercialisé sous la dénomination STEARYLETHER(10 OE)BETAINE®
35 par la société Shin Nihon Rica.

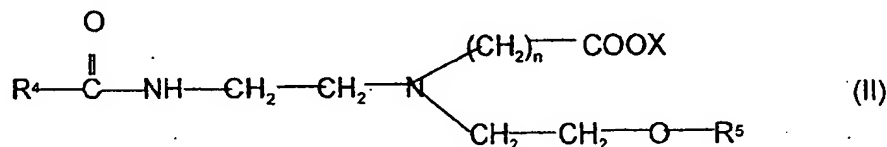
Parmi les N-alkylamidobétaïnes et leurs dérivés, on peut citer par exemple la cocamidopropyl bétaine commercialisée sous la dénomination LEBON 2000 HG®
40 par la société Sanyo, ou commercialisée sous la dénomination EMPIGEN BB® par la société Albright & Wilson, la lauramidopropyl bétaine commercialisée sous la dénomination REWOTERIC AMB12P® par la société Witco.

Comme dérivés de la glycine, on peut citer le N-cocoyleglycinate de sodium commercialisé sous la dénomination AMILITE GCS-12® par la société Ajinomoto.

5 Comme sultaines, on peut citer le cocoyl-amidopropylhydroxy-sulfobetaine commercialisé sous la dénomination CROSULTAINE C-50® par la société Croda.

10 Come alkyl polyaminocarboxylates (APAC), on peut citer le cocoylpolyaminocarboxylate de sodium, commercialisé sous la dénomination AMPHOLAK 7 CX/C® et AMPHOLAK 7 CX® par la société Akzo Nobel, le stéaryl-polyamidocarboxylate de sodium commercialisé sous la dénomination AMPHOLAK 7 TX/C par la société Akzo Nobel, la carboxyméthyloléyl-polypropylamine de sodium, commercialisé sous la dénomination AMPHOLAK XO7/C® par la société Akzo Nobel.

15 Comme alkylamphoacétates, on peut citer les composés répondant à la formule générale (II) suivante :



20 dans laquelle :

- R⁴ représente un radical hydrocarboné saturé ou insaturé, tel qu'un reste d'acide gras,

25 - R⁵ représente l'atome d'hydrogène ou le groupement $-(\text{CH}_2)_m-\text{COOY}$,

- X et Y représentent, indépendamment ou simultanément, l'atome d'hydrogène ou un cation monovalent, notamment métallique et en particulier un cation d'alcalin tel que de sodium,

30

- n et m sont deux nombres entiers pouvant être égaux, indépendamment ou simultanément, à 1 ou 2.

35 Les tensio-actifs amphotères de formule (II) ci-dessus rentrant particulièrement bien dans le cadre de la présente invention sont ceux présentant au moins l'une, et de préférence plusieurs, des caractéristiques suivantes : n et m sont identiques; R⁵ représente le groupement $-(\text{CH}_2)_m-\text{COOY}$; X et Y sont identiques et représentent de préférence un cation métallique monovalent, en particulier de sodium ; R⁴ représente un radical alkyle généralement en C₅-C₂₀, notamment en C₇, C₉,
40 C₁₁, C₁₃ ou C₁₇, un radical insaturé en C₁₇, ou bien encore un radical alkyle d'un

acide R⁴-COOH présent dans des huiles naturelles, telles que de noix de coco, de coprah, de lin, de germe de blé ou de suif animal.

5 A titre d'exemples concrets de tensio-actifs amphotères de type imidazoline, on peut notamment citer ceux vendus sous la dénomination commerciale générale de MIRANOL® par la Société Rhodia Chimie, ainsi que ceux présentant les dénominations CTFA (dictionnaire CTFA, 4^{ème} édition, 1991) suivantes : Disodium Caproamphodiacetate, Disodium Caproamphodipropionate, Disodium Capryloamphodiacetate, Disodium Capryloamphodipropionate, Disodium Cocoamphodiacetate, Disodium Cocoamphodipropionate, Disodium Isostearoamphodiacetate, Disodium Isostéaroamphodipropionate, Disodium Lauroamphodiacetate, Disodium Lauroamphodipropionate, Disodium Oleoamphodipropionate, Disodium Stearoamphodiacetate, Disodium Tallowamphodiacetate et Disodium Wheatgermiamphodiacetate.

15 Le tensioactif de balance HLB supérieure ou égale à 10 peut être présent dans la composition selon l'invention en une teneur allant de 1 % à 25 % en poids, par rapport au poids total de la composition, et de préférence allant de 1 % à 15 % en poids.

20 La composition selon l'invention peut contenir en outre un acide gras en C₁₆-C₃₀ neutralisé par un amine, l'ammoniaque ou les sels alcalins. L'acide gras neutralisé peut être présent en une teneur allant de 0,5 % à 15 % en poids, par rapport au poids total de la composition, et de préférence allant de 1 % à 10 % en poids.

25 Avantageusement, le milieu aqueux du mascara forme une phase aqueuse continue : le mascara se présente alors sous forme d'émulsion cire-dans-eau. L'eau peut être présente en une teneur allant de 0,1 % à 30 % en poids, par rapport au poids total de la composition, de préférence allant de 1 % à 25 % en poids, et plus
30 préférentiellement allant de 5 % à 25 % en poids.

Le mascara peut contenir en outre un solvant miscible à l'eau (miscibilité dans l'eau supérieure à 50 % en poids à 25 °C) comme les monoalcools inférieurs ayant de 1 à 5 atomes de carbone tels que l'éthanol, l'isopropanol, les glycols ayant de
35 2 à 8 atomes de carbone tels que le propylène glycol, l'éthylène glycol, le 1,3-butylène glycol, le dipropylène glycol, les cétones en C₃-C₄, les aldéhydes en C₂-C₄. Le solvant miscible à l'eau peut être présent en une teneur allant de 0,01 % à 10 % en poids, par rapport au poids total de la composition.

40 Le mascara solide peut comprendre également une charge hydrophile pour améliorer les propriétés de délitage du mascara pain au contact de l'eau.

Par charge hydrophile, on entend aussi bien des charges hydrophiles par nature (non traitées par enrobage ou greffage chimique), que des matières pulvérulentes traitées par enrobage ou greffage chimique de façon à lui donner des caractéristiques hydrophiles.

5

Pour déterminer si, selon l'invention, une charge est hydrophile, on effectue le test ci-après défini. On remplit avec 20 ml d'eau un tube à essai d'un diamètre de 20 mm. On verse 2 grammes de charge (poudre) dans le tube sans agiter et on observe le comportement de la poudre pendant 5 minutes au maximum. Si la poudre
10 reste parfaitement en surface, elle est considérée comme "hydrophobe". Dans le cas contraire, elle est considérée comme "hydrophile".

Les charges hydrophiles peuvent par exemple être choisies parmi :

- 15 - les micas, qui sont des silicates d'aluminium et de potassium de compositions variées, d'origine naturelle, tels que la muscovite, la phlogopite, la lépidolite, la biotite et la séricite, ou d'origine synthétique,
- l'oxychlorure de bismuth,
- les silices, qui peuvent être sous forme de plaquettes ou de sphères telles que la silice commercialisée sous la dénomination "SILICA BEADS SB 700" par la
20 Société MIYOSHI,
- les poudres de polymères hydrophiles d'origine synthétique comme les polyacrylates, par exemple celui commercialisé sous la dénomination "MICROPEARL M 100" par la Société MATSUMOTO, les polyamides acryliques tels que ceux commercialisés par la Société ORIS, les polyuréthanes tels
25 que celui commercialisé sous la dénomination "PLASTIC POWDER D 800" par la Société TOSHNU ; les poudres de polymères hydrophiles d'origine naturelle comme les poudres de cellulose ou d'amidon et leurs dérivés, par exemple les microsphères poreuses de cellulose ou la poudre d'amidon, notamment d'amidon reticulé par l'anhydride octénysuccinique vendu sous la dénomination
30 « DRY FLOW PLUS » par la société National Starch,
- le kaolin, qui est un silicate d'aluminium hydraté,
- l'hydroxyapatite,
- les oxydes de zinc ou de titane,
- le carbonate de calcium,
- 35 - les carbonates et hydrocarbonates de magnésium,
- et/ou leurs mélanges.

On utilise de préférence comme charge hydrophile les poudres de silice ou d'amidon.

40

Les charges hydrophiles peuvent également être des matières pulvérulentes qui ont été rendus hydrophiles par enrobage ou greffage chimique à l'aide de matières hydrophiles telles que le chitosane, le dioxyde de titane, la silice ou des polymères

hydrophiles, notamment des polyesters sulfoniques ou des polyammonium quaternaire, et/ou leurs mélanges.

5 Ainsi, les matières pulvérulentes hydrophiles peuvent être choisies parmi des talcs traités et/ou enrobés hydrophiles, des poudres de polyamide traitées et/ou enrobées hydrophiles, des poudres de polyéthylène traitées et/ou enrobées hydrophiles, des poudres de copolymère expansé de chlorure de vinylidène, d'acrylonitrile et de (méth)acrylate de méthyle traitées et/ou enrobées hydrophiles, des poudres polyfluorées traitées et/ou enrobées hydrophiles, des poudres de silicone traitées et/ou enrobées hydrophiles, des poudres de copolymère acrylique traitées et/ou enrobées hydrophiles, des poudres de polystyrène traitées et/ou enrobées hydrophiles, des pigments traités et/ou enrobés hydrophiles; et/ou leurs mélanges.

15 A titre d'exemples de matières pulvérulentes hydrophiles, on peut citer le talc enrobé de chitosane vendu par Daito sous le nom "Talc CT 2 MSA", le mica enrobé de microsphères de silice vendu par Catalysts et Chemicals sous le nom "Cashmir B3".

20 Avantageusement, on utilise des charges hydrophiles sensiblement sphériques.

La charge hydrophile peut être présente dans la composition selon l'invention en une teneur allant de 0,1 % à 10 % en poids, par rapport au poids total de la composition, de préférence allant de 0,1 % à 5 % en poids, et plus préférentiellement allant de 0,5 % à 3 % en poids.

25 La composition selon l'invention peut également comprendre une matière colorante comme les matières colorantes pulvérulentes, les colorants liposolubles, les colorants hydrosolubles. Cette matière colorante peut être présente en une teneur allant de 0,1 % à 20 % en poids, par rapport au poids total de la composition, de préférence allant de 5 % à 15 % en poids.

30 Les matières colorantes pulvérulentes peuvent être choisies parmi les pigments et les nacres.

35 Les pigments peuvent être blancs ou colorés, minéraux et/ou organiques, enrobés ou non. On peut citer, parmi les pigments minéraux, le dioxyde de titane, éventuellement traité en surface, les oxydes de zirconium, de zinc ou de cérium, ainsi que les oxydes de fer ou de chrome, le violet de manganèse, le bleu outremer, l'hydrate de chrome et le bleu ferrique. Parmi les pigments organiques, on peut
40 citer le noir de carbone, les pigments de type D & C, et les laques à base de carmin de cochenille, de baryum, strontium, calcium, aluminium.

Les nacres peuvent être choisies parmi les pigments nacrés blancs tels que le mica recouvert de titane ou d'oxychlorure de bismuth, les pigments nacrés colorés tels que le mica titane avec des oxydes de fer, le mica titane avec notamment du bleu ferrique ou de l'oxyde de chrome, le mica titane avec un pigment organique du type précité ainsi que les pigments nacrés à base d'oxychlorure de bismuth.

Les colorants liposolubles sont par exemple le rouge Soudan, le D&C Red 17, le D&C Green 6, le β -carotène, l'huile de soja, le brun Soudan, le D&C Yellow 11, le D&C Violet 2, le D&C orange 5, le jaune quinoléine, le rocou. Les colorants hydrosolubles sont par exemple le jus de betterave, le bleu de méthylène.

La composition de l'invention peut comprendre, en outre, tout additif usuellement utilisé en cosmétique tels que les antioxydants, les conservateurs, les parfums, les neutralisants, les épaississants, les plastifiants, les actifs cosmétiques comme par exemple des émoullients, des hydratants, des vitamines, des filtres solaires, et leurs mélanges. Ces additifs peuvent être présents dans la composition en une teneur allant de 0,01 à 10 % du poids total de la composition.

Bien entendu l'homme du métier veillera à choisir les éventuels additifs complémentaires et/ou leur quantité de telle manière que les propriétés avantageuses de la composition selon l'invention ne soient pas ou substantiellement pas, altérées par l'adjonction envisagée.

La composition selon l'invention peut être fabriquée par les procédés connus, généralement utilisés dans le domaine cosmétique.

Pour effectuer le maquillage des cils, l'utilisatrice imprègne un applicateur telle qu'une brosse à mascara avec une phase aqueuse puis frotte le mascara pain avec l'applicateur imprégné pour le déliter et former ainsi un mélange qui est ensuite appliqué sur les cils avec l'applicateur.

La phase aqueuse peut être formée uniquement d'eau ou bien peut comprendre un mélange d'eau et d'additifs comme des solvants organiques miscibles à l'eau tels que l'éthanol, la glycérine, le propylène glycol.

L'invention est illustrée plus en détail dans l'exemple suivant.

Exemple 1 :

On a préparé un mascara solide ayant la composition suivante :

5	- Amino-2-méthyl-2-propane diol-1,3	0,8 %
	- Acide stéarique	6,7 %
	- Tensioactif amphotère vendu sous la dénomination « MIRANOL C2M CONCNP » par la société RHODIA CHIMIE	1 %
10	- Cire de Carnauba	1,3 %
	- Ozokerite	15 %
	- Oxyde de fer noir	10,6 %
	- Eau	19,3 %
15	- Amidon réticulé par anhydride octénysuccinique vendu sous la dénomination « Dry Flow Plus » par la société NATIONAL STARCH	1 %
	- Hydroxyéthyl cellulose	0,7 %
	- Gomme arabique	9,9 %
	- Cire d'abeille	9,1 %
20	- Di-oléate de méthyl-glucose oxyéthyléné (120 OE) vendu sous la dénomination « Glucamate DOE-120 » par la société AMERCHOL	2,5 %
	- Conservateurs	qs
	- Triéthanolamine	2,4 %
25	- Cire de paraffine	13,1 %
	- Condensat oxyde d'éthylène/oxyde de propylène/oxyde d'éthylène (11/21/11) vendu sous la dénomination « SYNPERONIC PE/L44 » par la société ICI	1 %
30	- Diméthicone copolyol benzoate vendu sous la dénomination « FINSOLV SLB-101 » par la société FINETEX	5 %

Ce mascara pain se délite facilement à l'aide d'une brosse à mascara imprégnée d'eau, par exemple d'eau du robinet. Le produit ainsi délité s'applique facilement sur les cils et permet d'obtenir un maquillage homogène, les cils maquillés étant

35 épais et lisses.

REVENDEICATIONS

1. Mascara solide comprenant, dans un milieu aqueux cosmétiquement acceptable, une cire, un polymère filmogène et un tensioactif choisi parmi les tensioactifs
5 non-ioniques ou amphotères ayant une balance HLB supérieure ou égale à 10, le mascara ayant un extrait sec supérieur ou égal à 55 % en poids, par rapport au poids total du mascara.
2. Mascara selon la revendication 1, caractérisé par le fait que la cire a une température de fusion allant de 30 °C à 120 °C.
10
3. Mascara selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé par le fait que la cire est choisie dans le groupe formé par la cire d'abeilles, la cire de lanoline, les cires d'insectes de Chine, la cire de riz, la cire de Carnauba, la cire
15 de Candellila, la cire d'Ouricury, la cire de fibres de liège, la cire de canne à sucre, la cire du Japon et la cire de sumac, la cire de montan, les cires microcristallines, les cires de paraffine, les ozokérites, la cire de cérésine, la cire de lignite, les cires de polyéthylène, les cires obtenues par la synthèse de Fisher-Tropsch, les esters d'acides gras et les glycérides concrets à 40°C, les cires obtenues par hydrogéné-
20 tion catalytique d'huiles animales ou végétales ayant des chaînes grasses, linéaires ou ramifiées, en C8-C32, les cires de silicone, les cires fluorées, et leurs mélanges.
4. Mascara selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé
25 par le fait que la cire a une dureté allant de 0,05 MPa à 15 MPa.
5. Mascara selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé par le fait que la cire est présente en une teneur allant de 25 % à 95 % en poids, par rapport au poids total de la composition, et de préférence allant de 25 % à 60
30 % en poids.
6. Mascara selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé par le fait que le polymère filmogène est choisi dans le groupe formé par les polymères de kératine, les polymères de chitine ou de chitosane, les polymères cellulosiques, les polymères ou copolymères acryliques, les polymères vinyliques,
35 les polyester, les polyamides, les polyurées, les polyuréthannes, les polymères d'origine naturelle, éventuellement modifiés, et leurs mélanges.
7. Mascara selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé
40 par le fait que le polymère est choisi dans le groupe formé par les polyvinylpyrrolidones, les copolymères de l'éther méthylvinyle et de l'anhydride maléique, le copolymère de l'acétate de vinyle et de l'acide crotonique, les copolymères de vinylpyrrolidone et d'acétate de vinyle ; les copolymères de vinylpyrrolidone et de

caprolactame ; l'alcool polyvinylique ; l'hydroxyéthylcellulose, l'hydroxypropylcellulose, la méthylcellulose, l'éthylhydroxyéthylcellulose, la carboxyméthylcellulose, les dérivés quaternisés de la cellulose ; les polyester ; les polyuréthanes, les polyurées ; les gommes arabiques, la gomme de guar, les dérivés du xanthane, la gomme de karaya ; les alginates et les carraghénates ; les glycoaminoglycanes, l'acide hyaluronique et ses dérivés ; la résine shellac, la gomme de sandaraque, les dammars, les élémis, les copals ; l'acide désoxyribonucléique ; les muccopolysaccharides ; et leurs mélanges.

10

8. Mascara selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé par le fait que le polymère filmogène est un polymère hydrosoluble.

15

9. Mascara selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé par le fait que le polymère filmogène est présent en une teneur allant de 1 à 30 % , par rapport au poids total de la composition, de préférence allant de 5 % à 20 % en poids.

20

10. Mascara selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé par le fait que la cire et le polymère filmogène sont présents selon un rapport pondéral cire/polymère filmogène supérieur ou égal à 1, notamment allant de 1 à 10, et de préférence allant de 1 à 5.

25

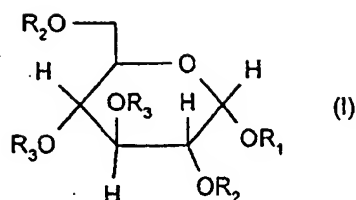
11. Mascara selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé par le fait que le tensioactif a une balance HLB allant de 10 à 40.

12. Mascara selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé par le fait que le tensioactif non-ionique est choisi parmi :

- les esters de polyéthylène glycol et/ou de polypropylène glycol
- les éthers de polyéthylène glycol et/ou de polypropylène glycol
- les dérivés alkyl ou acyl éthoxylés de polyol
- les triesters de glycérol et d'acides gras oxyalkylénés
- les polycondensats d'oxyde d'éthylène et d'oxyde de propylène,
- les diméthicones copolyols
- et leurs mélanges.

13. Mascara selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé par le fait que le tensioactif non-ionique est choisi parmi les esters gras de C1-C6 alkyl glucose polyoxyéthylénés et les polycondensats d'oxyde d'éthylène et d'oxyde de propylène, et leur mélange.

14. Mascara selon la revendication précédente, caractérisé par le fait que l'ester le tensioactif non-ionique répond à la formule (I) :



5 dans laquelle R_1 représente un atome d'hydrogène ou un groupement alkyle, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé en C1-C6, les groupements R_2 , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un groupement $-\text{CO}-R'_2$, R'_2 représentant un groupement alkyle, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé en C12-C22, l'un au moins des groupements R_2 étant distinct de l'hydrogène, et les groupements R_3 , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un
10 groupement $-(\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{O})_n-\text{H}$, l'un au moins des groupements R_3 étant distinct de l'hydrogène, avec n allant de 50 à 200.

15 15. Mascara selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé par le fait que le tensioactif non-ionique est un copolymère consistant en des blocs polyéthylène glycol et polypropylène glycol.

20 16. Mascara selon l'une la revendication précédente, caractérisé par le fait que le tensioactif non-ionique est un polycondensat tribloc polyéthylène glycol / polypropylène glycol / polyéthylène glycol.

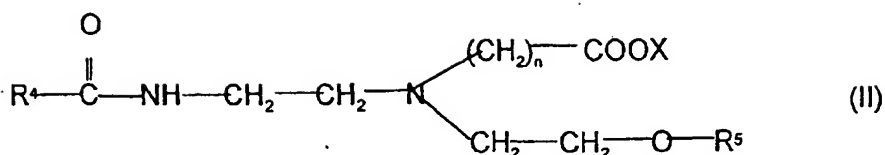
25 17. Mascara selon l'une des revendications 15 ou 16, caractérisé par le fait que le tensioactif non-ionique a un poids moléculaire moyen en poids allant de 1000 à 15000, et de préférence allant de 2000 à 13000.

30 18. Mascara selon l'une quelconque des revendications 15 à 17, caractérisé par le fait que ledit tensioactif non-ionique a une température de trouble, à 10 g/l en eau distillée, supérieure ou égale à 20 °C.

35 19. Mascara selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé par le fait que le tensioactif non ionique est un diméthicone copolyol benzoate.

20. Mascara selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé par le fait que le tensio-actif amphotère est choisi parmi les bétaïnes, les N-alkylamidobétaïnes et leurs dérivés, les dérivés de la glycine, les sultaines, les alkyl polyaminocarboxylates, les alkylamphoacétates et leurs mélanges.

21. Mascara selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé par le fait que le tensioactif amphotère répond à la formule (II) suivante :



dans laquelle :

5

- R⁴ représente un radical hydrocarboné saturé ou insaturé, tel qu'un reste d'acide gras,

10

- R⁵ représente l'atome d'hydrogène ou le groupement $-(\text{CH}_2)_m-\text{COOY}$,

- X et Y représentent, indépendamment ou simultanément, l'atome d'hydrogène ou un cation monovalent, notamment métallique et en particulier un cation d'alcalin tel que de sodium,

15

- n et m sont deux nombres entiers pouvant être égaux, indépendamment ou simultanément, à 1 ou 2, ou leurs mélanges

20

22. Mascara selon la revendication 21, caractérisé par le fait que n et m sont identiques; que R⁵ représente le groupement $-(\text{CH}_2)_m-\text{COOY}$; que X et Y sont identiques et représentent un cation monovalent, notamment métallique et en particulier de sodium; que R⁴ représente un radical alkyle en C₅-C₂₀, notamment en C₇, C₉, C₁₁, C₁₃ ou C₁₇, ou un radical insaturé en C₁₇, ou bien encore un radical alkyle d'un acide R⁴-COOH présent dans des huiles naturelles, telles que de noix de coco, de coprah, de lin, de germe de blé ou de suif animal.

25

23. Mascara selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé par le fait que le tensioactif ayant une balance HLB supérieure ou égale à 10 est présent en une teneur allant de 1 % à 20 % en poids, par rapport au poids total de la composition, et de préférence de 1 % à 15 % en poids.

30

24. Mascara selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé par le fait qu'il comprend un acide gras en C₁₆-C₃₀ neutralisé par un amine, l'ammoniaque ou les sels alcalins, notamment en une teneur allant de 0,5 % à 15 % en poids, par rapport au poids total de la composition.

35

25. Mascara selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé par le fait qu'il comprend une charge hydrophile.

26. Mascara selon la revendication 25, caractérisé par le fait que la charge hydrophile est choisie parmi les micas, l'oxychlorure de bismuth, les silices, les polyacrylates, les polyamides, les polyuréthanes, les poudres de cellulose, les poudres d'amidon, le kaolin, l'hydroxyapatite, les oxydes de zinc ou de titane, le carbonate de calcium, les carbonates et hydrocarbonates de magnésium, et leurs mélanges.
27. Mascara selon la revendication 25 ou 26, caractérisé par le fait que la charge hydrophile est choisie parmi les poudres de silice ou d'amidon.
28. Mascara selon l'une des revendications 25 à 27, caractérisé par le fait que la charge hydrophile est sensiblement sphérique.
29. Mascara selon l'une quelconque des revendications 25 à 28, caractérisé par le fait que la charge hydrophile est présente en une teneur allant de 0,1 % à 10 % en poids, par rapport au poids total de la composition, de préférence allant de 0,1 % à 5 % en poids, et plus préférentiellement allant de 0,5 % à 3 % en poids.
30. Mascara selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé par le fait qu'il comprend de l'eau en une teneur allant de 0,1 % à 35 % en poids, par rapport au poids total de la composition, et de préférence allant de 1 % à 25 % en poids.
31. Mascara selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé par le fait qu'il comprend un additif cosmétique choisi parmi les matières colorantes, les antioxydants, les conservateurs, les parfums, les neutralisants, les épaississants, les plastifiants, les émoullients, les hydratants, les vitamines, les filtres solaires, et leurs mélanges.
32. Procédé cosmétique de maquillage ou de soin des cils et/ou des sourcils comprenant :
- la mise en contact du mascara solide selon l'une quelconque des revendications 1 à 33 avec une phase aqueuse, puis
 - l'application sur les cils et/ou les sourcils du mélange du mascara et de la phase aqueuse.
33. Utilisation d'un tensioactif non-ionique choisi parmi les tensioactifs non-ioniques ou amphotères ayant un HLB supérieur ou égal à 10, dans un mascara solide comprenant, dans un milieu aqueux cosmétiquement acceptable, un polymère filmogène, une cire, le mascara ayant un extrait sec supérieur ou égal à 55 % en poids, par rapport au poids total du mascara, pour obtenir un mascara solide présentant de bonnes propriétés de délitage et/ou permettant d'obtenir un maquillage des cils rapide et/ou chargeant.



INSTITUT
NATIONAL DE
LA PROPRIÉTÉ
INDUSTRIELLE

2833163

**RAPPORT DE RECHERCHE
PRÉLIMINAIRE**

établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement
national

FA 611518
FR 0115862

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
A	US 4 423 031 A (Y. MURUI ET AL.) 27 décembre 1983 (1983-12-27) * revendication 1; exemple 1G *	1	A61K7/032
A	EP 0 662 312 A (L'OREAL) 12 juillet 1995 (1995-07-12) * revendication 1; exemple 1 *	1	
A	EP 1 031 342 A (L'OREAL) 30 août 2000 (2000-08-30) * revendication 1; exemple 1 *	1	
A	US 5 480 632 A (C. ORR ET AL.) 2 janvier 1996 (1996-01-02) * revendication 1; exemple 9 *	1	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (Int.CL.7)
			A61Q A61K
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
31 octobre 2002		Glikman, J-F	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : antérie-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant			

1
EPO FORM 1503 12.95 (F04C14)

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 0115862 FA 611518**

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.
Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du 31-10-2002
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)		Date de publication
US 4423031	A	27-12-1983	AUCUN		
EP 662312	A	12-07-1995	FR	2713481 A1	16-06-1995
			AT	194280 T	15-07-2000
			BR	9406558 A	06-02-1996
			CA	2155425 A1	15-06-1995
			CN	1117709 A	28-02-1996
			DE	69425127 D1	10-08-2000
			DE	69425127 T2	22-03-2001
			EP	0662312 A1	12-07-1995
			ES	2147224 T3	01-09-2000
			WO	9515741 A1	15-06-1995
			HU	73044 A2	28-06-1996
			JP	2883206 B2	19-04-1999
			JP	8506598 T	16-07-1996
			PL	310127 A1	27-11-1995
			RU	2142781 C1	20-12-1999
			US	5866149 A	02-02-1999
EP 1031342	A	30-08-2000	FR	2789894 A1	25-08-2000
			AT	215808 T	15-04-2002
			BR	0000507 A	02-05-2001
			CN	1267508 A	27-09-2000
			DE	60000116 D1	16-05-2002
			DE	60000116 T2	22-08-2002
			EP	1031342 A1	30-08-2000
			JP	2000247840 A	12-09-2000
US 5480632	A	02-01-1996	AUCUN		

EPO FORM P0483

Pour tout renseignement concernant cette annexe : voir Journal Officiel de l'Office européen des brevets, No.12/82